

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07268090  
PUBLICATION DATE : 17-10-95

APPLICATION DATE : 29-03-94  
APPLICATION NUMBER : 06058448

APPLICANT : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : YOSHITOMI NAOTO;

INT.CL. : C08G 64/30 C08G 64/40

TITLE : PRODUCTION OF POLYCARBONATE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a production process wherein the diameters of the dispersed liquid drops in the emulsion are specified in the reaction, the coalescence and dispersion of the dispersed liquid drops are repeated to thereby accomplish the reaction within a short time, and a high-quality polycarbonate can be produced at a low production cost.

CONSTITUTION: This production process is the one comprising reacting a polycarbonate oligomer with a dihydric phenol, which process comprises step A of introducing a mixture of an organic solvent solution of the polycarbonate oligomer with an alkaline aqueous solution of the dihydric phenol into a dispersion zone to form an emulsion having a diameter of a dispersed liquid drop of 100 $\mu$ m or below, step B of introducing the formed emulsion into an coalescence zone where the dispersed liquid drops coalesce for the dispersed liquid drops to coalesce and repeating a combination of steps A and B.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-268090

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

(51)IntCl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 64/30

64/40

識別記号

N P U

N P Y

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-58448

(22)出願日 平成6年(1994)3月29日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72)発明者 久西 律行

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油

化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 雅則

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油

化学株式会社内

(72)発明者 吉富 直人

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油

化学株式会社内

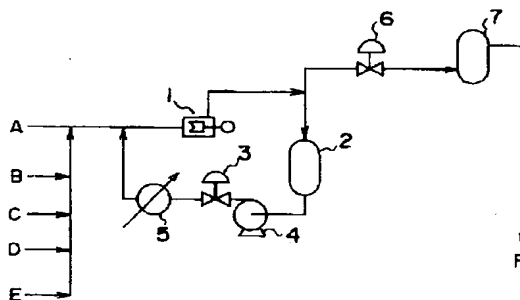
(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 反応に際して形成されるエマルジョンの液滴径を特定の値とし、かつこれを合一・分散を繰り返すことで反応を短時間で完結することができ、製造コストを低減しようとするとともに高品質のポリカーボネートを得ることができる。

【構成】 ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液を分散帯域に導入し、分散液滴径が100 $\mu$ m以下となるようなエマルジョン溶液とする工程(A)及び該エマルジョン溶液をその分散液滴が合一する合一帯域に導入してその分散液滴を合一させる工程(B)からなり、上記工程(A)と工程(B)とを繰り返すことにより反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液を分散帯域に導入し、分散液滴径が $100\mu\text{m}$ 以下となるようなエマルジョン溶液とする工程（A）及び該エマルジョン溶液をその分散液滴が合一する合一帯域に導入してその分散液滴を合一させる工程（B）からなり、上記工程（A）と工程（B）とを繰り返すことにより反応を行

うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法。  
 【請求項2】 ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液をラインミキサーに導入し、分散液滴径が $100\mu\text{m}$ 以下となるようなエマルジョン溶液とする工程（A）及び該エマルジョン溶液を合一槽に導入してその分散液滴を合一させる工程（B）からなり、上記工程（A）と工程（B）とを繰り返すことにより反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項3】 工程（A）及び工程（B）における混合溶液の滞留時間が30分以下であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項4】 ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液をラインミキサーに導入し、分散液滴径が $100\mu\text{m}$ 以下となるようなエマルジョン溶液とし、そのラインミキサーからのエマルジョン溶液の少なくとも一部を合一槽に導入してエマルジョン溶液の分散液滴を合一させた後、その合一させたエマルジョン溶液を前記ラインミキサー内にリサイクルさせて反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項5】 ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液を、二段以上の直列に設置されたラインミキサーに導入し、各々のラインミキサー出口において分散液滴径が $100\mu\text{m}$ 以下であるようなエマルジョン溶液とし、かつ各々のラインミキサー間における滞留時間を1分以上とすることによりエマルジョン溶液中の分散液滴を合一させて反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項6】 ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、反応器中のポリカーボネートオリゴマーの

有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液の一部を反応器中に設けられたミキサーに導入し、分散液滴径が $100\mu\text{m}$ 以下となるようなエマルジョン溶液とし、そのミキサーからのエマルジョン溶液を反応器中に循環させ、エマルジョン溶液の分散液滴を合一させた後、その合一させたエマルジョン溶液を含むエマルジョン溶液を前記ミキサー内にリサイクルさせて反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項7】 エマルジョンが水／油型のエマルジョンであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリカーボネートの製造方法に関し、詳しくは、ポリカーボネートを界面重縮合法で製造する場合において、反応時間を短縮するとともに製造コストを低減し、高品質のポリマーを得ることのできるポリカーボネートの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にポリカーボネート樹脂は二価あるいは三価以上の多価フェノールをアルカリの存在下でホスゲンと反応させることによる、所謂界面重縮合法により広く製造されている。この界面重縮合法については従来、バッチ法、連続法のいずれにおいても種々の方法が検討されており、界面重縮合法によるポリカーボネートの製造を効率よく行い、品質に優れたポリマーを得る方法としては、例えば特公昭52-36554号、特開平1-278528号等各公報に記載されている方法がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法も含め界面重縮合法によるポリカーボネートの製造においては、ポリカーボネートの縮合反応におけるホスゲンに由来するクロロフォーメート基（CF基）と水酸基の反応が不十分であると、CF基が残留し、これが熱成形時に分解し塩酸を発生させるため、製品品質上悪影響を及ぼす。このような欠点に対し、上記CF基の残留を抑えるため、反応時間を長くすることが行われているが、反応時間が長いとグレードの切り換え時に長時間を要し、ポリマーの製造上効率的でない。また、大型の反応器を必要とするなど製造コストが高くなる等の問題も生じていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題に鑑みて鋭意検討の結果、反応に際して形成されるエマルジョンの液滴径に着目し、これを特定の値とし、かつ合一・分散を繰り返すことで反応を短時間で完結させることができ、高品質のポリカーボネートを得ることができることを見出して本発明を完成させた。このようなエマル

ジョンの液滴については、特開平4-266925号公報に記載が見られるが、上記の合一・分散については明確な開示はなく、反応時間も2時間を越える長時間のものである。本発明における如く反応に際して形成されるエマルジョンの液滴径と反応との関係に関しては何等報告はない。

【0005】即ち、本発明は、(1)ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液を分散帯域に導入し、分散液滴径が100 $\mu$ m以下となるようなエマルジョン溶液とする工程(A)及び該エマルジョン溶液をその分散液滴が合一する合一帯域に導入してその分散液滴を合一させる工程(B)からなり、上記工程(A)と工程(B)とを繰り返すことにより反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法、(2)ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液をラインミキサーに導入し、分散液滴径が100 $\mu$ m以下となるようなエマルジョン溶液とする工程(A)及び該エマルジョン溶液を合一槽に導入してその分散液滴を合一させる工程(B)からなり、上記工程(A)と工程(B)とを繰り返すことにより反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法、(3)工程(A)及び工程(B)における混合溶液の滞留時間が30分以下であることを特徴とする上記(1)または(2)記載のポリカーボネートの製造方法、(4)ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液をラインミキサーに導入し、分散液滴径が100 $\mu$ m以下となるようなエマルジョン溶液とし、そのラインミキサーからのエマルジョン溶液の少なくとも一部を合一槽に導入してエマルジョン溶液の分散液滴を合一させた後、その合一させたエマルジョン溶液を前記ラインミキサー内にリサイクルさせて反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法、(5)ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液を、二段以上の直列に設置されたラインミキサーに導入し、各々のラインミキサー出口において分散液滴径が100 $\mu$ m以下であるようなエマルジョン溶液とし、かつ各々のラインミキサー間における滞留時間を1分以上とすることによりエマルジョン溶液の分散液滴を合一させて反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法、(6)ポリカーボネートオリゴマーと二価フェノール

ル類とを反応させてポリカーボネートを製造する方法において、反応器中のポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液の一部を反応器中に設けられたミキサーに導入し、分散液滴径が100 $\mu$ m以下となるようなエマルジョン溶液とし、そのミキサーからのエマルジョン溶液を反応器中に循環させ、エマルジョン溶液の分散液滴を合一させた後、その合一させたエマルジョン溶液を含むエマルジョン溶液を前記ミキサー内にリサイクルさせて反応を行うことを特徴とするポリカーボネートの製造方法、及び(7)エマルジョンが水/油型のエマルジョンであることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポリカーボネートの製造方法、を提供するものである。

【0006】以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明は、ポリカーボネート(以下、PCと略称することがある)の製造において、界面重合反応時の分散液滴径を100 $\mu$ m以下とし、かつ合一・分散を繰り返すことで反応を進め、短時間に反応完結し高品質のポリカーボネートを得るポリカーボネートの製造方法である。本発明においては、ポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液を、分散帯域を含む工程(A)において分散液滴径を100 $\mu$ m以下のエマルジョン溶液とするが、この際エマルジョン溶液の分散液滴径が100 $\mu$ mを越える場合は30分以内の短時間での反応完結が困難となり好ましくない。エマルジョンは反応帯域全域にわたり均一な液滴径であることが好ましく、また液滴が合一・分散を繰り返す状態にあるものが好ましい。ここで、分散液滴径とは分散相側の体面積平均径を示しており、エマルジョンをサンプリングし、光学顕微鏡で観察して測定できる。

【0007】上記液滴は、前記混合溶液又はエマルジョンを所定の攪拌動力、即ちP<sub>v</sub>が0.1kW/m<sup>3</sup>以上、好ましくは0.5kW/m<sup>3</sup>以上で攪拌することにより形成することができる。このような攪拌動力を得るためには、攪拌槽を使用することもできるが、例えば下記のようなラインミキサーを用いるのが効率の点で好ましい。

パイプラインホモミキサー	(特殊機化工業(株)製)
ホモミックラインフロー	(特殊機化工業(株)製)
マルチラインミキサー	(佐竹化学機械(株)製)
コマツスルーザードイスインテグレーター	(小松ゼノア(株)製)
ハイミキサー	(株)東レ製
スルーザードミキサー	(住友重機械工業(株)製)
ケニックススタチックミキサー	(ノリタケカンパニー

(株)製)

オリフィスミキサー

【0008】上記反応においては、反応中に攪拌動力が与えられていないと液滴の合一が進行し、上記液滴径を維持することができなくなる。このため、本発明においては例えば、図2に示すように(イ)二機以上の上記ミキサーを多段で用いる方法(図2の(イ))、(ロ)反応混合物を上記ミキサーにリサイクルする方法(図2の(ロ))、又は(ハ)反応器内に上記ミキサーを設ける方法(図2の(ハ))、を用いて攪拌を与えることが好ましい。具体的には、上記(イ)の方法としては、例えば二以上のミキサーを直列に配置し各ミキサー間に合一槽としてポット等を配置する態様がある。また、(ロ)の方法においては、所要の攪拌動力を与える単一のミキサーと、合一槽域としてリサイクルライン中にポット等の合一槽を設けるか、所要の滞留時間を確保しうる配管等の手段を設けて、反応混合物をリサイクルさせる態様が挙げられる。更に(ハ)の方法としては、例えばポリカーボネートオリゴマーの有機溶剤溶液と二価フェノール類のアルカリ水溶液との混合溶液を入れた反応器の該混合溶液中に所要の攪拌動力を有するミキサーを設け、上記混合溶液を連続的にミキサーを通過させながら循環させ攪拌動力を与え、反応器内を合一槽域とする態様が挙げられる。

【0009】一方で本発明においては、反応中にエマルジョンの液滴の微細化が進み、反応終了後のポリマー回収時における分離・精製を困難にすることを防ぐために、エマルジョン溶液をその分散液滴が合一する合一槽域に導入し、液滴を合一させる工程(B)を設ける。このような液滴の合一はポット等の合一槽に滞留させる方法、その他ミキサーの間における滞留時間を適宜確保することにより行うことができる。分散・合一の条件は、反応進行の程度に応じて適宜定めればよいが、一般に分散・合一を二度以上行うことが好ましく、攪拌の間の合一のための滞留時間は十分な合一を進行させるため1分以上とすることが好ましい。また、合一は層流状態で行うことが好ましい。上記(ロ)及び(ハ)の方法は、分散・合一を連続的に実施できるため効率的である。本発明においては、反応中は水相と有機溶媒相のいずれが分散相であってもよいが、容易に合一が進行し、水相側に必要量の二価フェノールを十分溶解できる点から、水/油型エマルジョン、すなわち、分散相が水相であることが好ましい。

【0010】PCの界面重合反応は発熱反応であるため、反応温度は0~50℃、好ましくは10~40℃に除熱して行うことが好ましい。このような除熱はPCオリゴマーをはじめ、各原料を予め冷却し、その顕熱を用

いる方法、反応器にジャケットを設けて冷却する方法等、従来公知の種々の方法にて行うことができる。前記(ロ)の方法を用いる場合は、リサイクルライン中に冷却器を設ける方法が効率の点で好ましい。上記反応温度が50℃を越える場合は反応によるCF基の分解、副反応が増大して好ましくない。

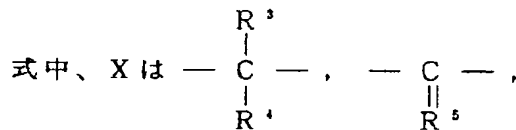
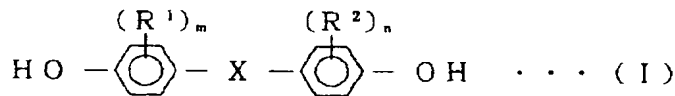
【0011】本発明の反応は、前記工程(A)及び工程(B)を含む上記の方法により完結せしめることができるが、更に完全を期するため後段に攪拌槽、ポット等の反応器を設けることができる。得られる反応混合物は公知の方法により、有機溶媒相と水相の分離後、洗浄を行い、清澄なポリカーボネート溶液としたのちポリマーとして回収することができる。また、得られたポリマーは更に種々の添加剤を加えたり、他の樹脂を混合したりして最終製品とすることができる。即ち、所望に応じ、熱安定剤や、ヒンダードフェノール系、垂リン酸エステル系、アミン系等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系などの外部滑剤、難燃剤、難燃助剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤などの各種添加剤、さらにガラス繊維などの充填材や各種ポリマーを配合してもよい。

【0012】以下、本発明の製造方法の好ましい一例を添付図に従って説明する。図1は本発明の製造方法の好ましい一実施態様を示す概略工程図である。図1によれば、PCオリゴマーA、二価フェノールB、必要に応じて添加される触媒C、アルカリ水溶液Dおよび有機溶剤Eを分散槽域、即ち工程(A)に導入し、ラインミキサー1にて分散液滴径を100μm以下のエマルジョン溶液とし、弁6を調整し、必要量のエマルジョン溶液を合一槽域、即ち工程(B)に導入して合一槽2にて分散液滴を合一させ、得られたエマルジョン溶液を再び工程(A)にリサイクルさせてラインミキサー1にて分散液滴径を100μm以下とする。これを繰り返すことにより、反応を行い、反応が完結した後、得られたPCを弁6より必要に応じて設けられる最終反応槽7に導入して添加剤等を添加し、更に反応を完全に完結させた後、ポリカーボネートFを得ることができる。

【0013】本発明のポリカーボネートの製造方法に用いられるPCオリゴマーは、一般には芳香族二価フェノール類又は脂肪族二価ヒドロキシ化合物とホスゲンを用いて、アルカリ存在下に合成することができる。本発明に用いられる芳香族二価フェノール類としては、各種のものがあるが、例えば、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0014】

【化1】



【0015】-O-, -CO-, -S-, -SO-又は-SO<sub>2</sub>-であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ水素原子、一価の炭化水素基あるいはハロゲン原子であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子或いは一価の炭化水素基であり、R<sup>5</sup>は二価の炭化水素基である。また、m及びnはそれぞれ1~4の整数を示す。)

【0016】このような化合物の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラメチルフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラクロロフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラプロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジフェニルスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジフェニルスルホキシド類；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジフェニルスルホン類などが挙げられる。

【0017】また、脂肪族二価ヒドロキシ化合物としては、各種のものがある。例えば、ブタン-1, 4-ジオ

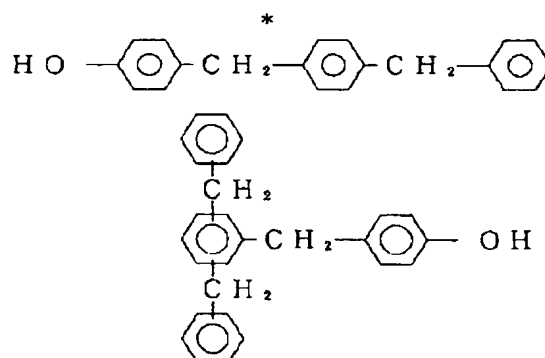
ール；2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール；ヘキサン-1, 6-ジオール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；テトラエチレングリコール；オクタエチレングリコール；ジプロピレングリコール；N, N-メチルジエタノールアミン；シクロヘキサン-1, 3-ジオール；シクロヘキサン-1, 4-ジオール；1, 4-ジメチロールシクロヘキサン；*p*-キシリレングリコール；2, 2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパンおよび二価アルコールまたはフェノールのエトキシ化またはプロポキシ化生成物、例えばビス-オキシエチル-ビスフェノールA；ビス-オキシエチル-テトラクロロビスフェノールAまたはビス-オキシエチル-テトラクロロヒドロキノン等が挙げられる。

【0018】上記の芳香族二価フェノール類又は脂肪族二価ヒドロキシ化合物の中で、製品物性のバランス及びコストの点からビスフェノールA(BPA)が最も好ましい。また、ポリマーに耐熱性や難燃性を付与するため、二価以上のフェノール類を用いたり、ハロゲンフェノール類を用いることでオリゴマーとしてもよい。更に、分子量調節のため一価フェノール類を添加・反応させておくこともできる。

【0019】このような一価フェノール類としては、*o*-*n*-ブチルフェノール；*m*-*n*-ブチルフェノール；*p*-*n*-ブチルフェノール；*o*-イソブチルフェノール；*m*-イソブチルフェノール；*p*-イソブチルフェノール；*o*-*t*-ブチルフェノール；*m*-*t*-ブチルフェノール；*p*-*t*-ブチルフェノール；*o*-*n*-ペンチルフェノール；*m*-*n*-ペンチルフェノール；*p*-*n*-ペンチルフェノール；*o*-*n*-ヘキシルフェノール；*m*-*n*-ヘキシルフェノール；*p*-*n*-ヘキシルフェノール；*o*-シクロヘキシルフェノール；*m*-シクロヘキシルフェノール；*p*-シクロヘキシルフェノール；*o*-フェニルフェノール；*m*-フェニルフェノール；*p*-フェニルフェノール；*o*-*n*-ニルフェノール；*m*-*n*-ニルフェノール；*p*-*n*-ニルフェノール；*o*-*n*-ノニルフェノール；*m*-*n*-ノニルフェノール；*p*-*n*-ノニルフェノール；*o*-ナフチルフェノール；*m*-ナフチルフェノール；*p*-ナフチルフェノール；2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール；2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール；2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール；3, 5-ジ-*t*-ブチルフェノール；2, 5-ジクミルフェノール；3,

5-ジケミルフェノール；式  
【0020】

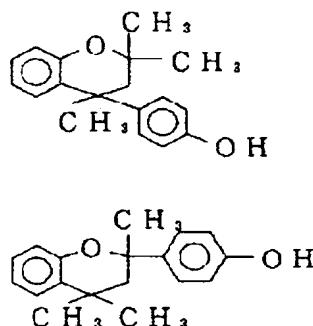
\*【化2】



で表される化合物や、クロマン誘導体として、例えば、

【0021】

【化3】



【0022】等の一価フェノールが挙げられる。このようなフェノール類のうち、本発明ではp-tert-ブチルフェノール；p-クミルフェノール；p-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。PCオリゴマーは、上記二価フェノール及び必要に応じて用いられる上記一価フェノールのアルカリ水溶液中に、必要に応じてオリゴマーを溶解する有機溶媒を加え、これにホスゲン吹き込むことで製造することができる。上記反応に用いるホスゲンまたはホスゲン誘導体としては、ホスゲンをはじめトリホスゲン、プロモホスゲン、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、クロロギ酸トリクロロメチルなどが挙げられる。

【0023】有機溶媒としては、通常好ましく用いられるメチレンクロライドのほか、例えばクロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系溶媒をはじめ、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶媒又はこれらの混合溶媒が使用できる。これらの溶媒はポリマーが析出しない程度の貧溶媒を含んでいてもよい。このような貧溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアル

カン類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、またはこれらの混合溶媒が挙げられるが、コスト及び入手の容易さ等の点から、メチレンクロライド(MC)が最も好ましい。

【0024】本発明において用いられるPCオリゴマーとしては、数平均分子量が400~5000のもの、特に500~4000のものが好ましく、またそのCF基の濃度は0.05~3.0モル/リットル、特に0.1~2.5モル/リットルであることが好ましい。PCオリゴマーの数平均分子量が400未満である場合は縮合反応時に更に多量の二価フェノールを反応させる必要があり効率的でなく、5000を超える場合は有機溶媒相の粘度が高くなり、前記の液滴径を形成するのが困難となり好ましくない。また、CF基濃度が3.0モル/リットルを超える場合は、反応発熱が大きくなるため、十分な除熱が困難となり、0.05未満の場合は反応速度が低下し反応時間が必要以上に長くなり好ましくない。

【0025】本発明においては、上記PCオリゴマー中のCF基と二価フェノールのアルカリ溶液を縮合反応させてポリカーボネートを得る。用いられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強アルカリが好適である。また、二価フェノールとしては、前記PCオリゴマー製造時に用いたものと同じものでも異なったものでも使用可能であるが、ビスフェノールA(BPA)が好ましく用いられる。また、本発明においては上記溶液の劣化を防止するため、ハイドロサルファイトなどの還元剤を少量添加することが好ましい。上記二価フェノールの使用量は、PCオリゴマー中のCF基と同モル程度であればよいが、一般にCF基濃度/OH基濃度が0.9~1.5モル/モル、好ましくは1.0~1.5モル/モルである。この値が0.9未満の場合はCF基がポリマー中に残留し易く品質上好ましくなく、1.5を超える場合は反応後のエマルジョンに多量の二価フェノールが残留し、分離・精製が困難となり好ましくない。

【0026】上記反応においては、反応を円滑に進めるために、触媒を用いるのが好ましい。使用可能な触媒としては、三級アミン、四級アンモニウム塩等があり、具

体的にはトリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジエチルアミノピリジン、テトラメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。本発明においては、特にトリエチルアミン（TEA）が好ましい。本発明の製造方法においては、別にアルカリ、有機溶媒等を添加することができる。アルカリは前述のように二価フェノールの水溶液として供給されるため、必ずしも別途供給する必要はないが反応時にCF基の分解による消費分を補充し、または反応時の最適pHを保持する目的で添加してもよい。また、有機溶媒も系の粘度を低下させる目的で別途添加することができるが、溶媒の回収を考慮すると、オリゴマー製造に用いたものと同一のものを使用することが好ましい。

【0027】

【実施例】以下に本発明を合成例、実施例および比較例により更に具体的に説明する。

#### 合成例1

##### PCオリゴマーの製造

6重量%の苛性ソーダ水溶液に、ビスフェノールA（BPA）を溶解し14.5重量%の濃度に調製した。この水溶液を40リットル/Hr、分子量調節剤としてパラターシャリーブチルフェノール（PTBP）の25重量%塩化メチレン（MC）溶液を0.35リットル/Hr、及び溶媒のMCを18.5リットル/Hrの流量で、20℃の冷却槽に浸した内径6mm、長さ30mの管型反応器に導入して、これにホスゲン<sub>2</sub>を3.8kg/Hrの流量で吹き込んだ。出口の反応液は、静置分離槽にて分離しMC相側をPCオリゴマーとした。オリゴマーの性状を測定したところ、蒸気圧浸透圧計（VPO）で測定した数平均分子量が820であり、CF基濃度が0.72mol/リットルであった。

##### 【0028】実施例1

図1に示すように、合成例1で製造したPCオリゴマーを20リットル/Hr、6重量%の苛性ソーダ水溶液に二価フェノールとしてBPAを溶解し14.5重量%の濃度に調製した水溶液を11.5リットル/Hr、触媒としてトリエチルアミン（TEA）の4重量%水溶液を0.04リットル/Hr、アルカリ水溶液として25重量%の苛性ソーダ水溶液を0.8リットル/Hr、及び有機溶剤としてMCを13リットル/Hrの流量で、内容積0.3リットル、43φと48φのタービン翼を有するT、

K、パイプラインホモミキサー2SL型（特殊機化工業（株）製）に供給し、3000rpmの回転数で重合を実施した。パイプラインホモミキサーの出口の反応混合物は、合一槽としてのポットを介してポンプにて50リットル/Hrの流量で、上記パイプラインホモミキサーの入口にリサイクルした。パイプラインホモミキサー出口の反応混合物の一部をサンプリングして、エマルジョンの相を確認したところ、水/油型となっており、また形成されている分散相の平均液滴径は38μmであった。また配管容積から平均滞留時間を計算したところ、18分であった。さらに供給した原料と等量の反応混合物を滞留時間5分の最終反応槽としてのポットに受けたのち、オーバーフローさせて取り出し、反応終了物として水相を分離後、pHを13.5に調製した苛性ソーダ水溶液とpHを1.5に調製した塩酸水溶液および純水を用いてポリマー液の洗浄を繰り返した。得られた清澄なポリマー溶液から、溶媒であるMCを蒸発させつつ粉碎することで、白色のポリカーボネート粉末を得た。ポリカーボネート粉末について粘度平均分子量（M<sub>v</sub>）を測定したところ、29800であった。またポリマー中に残留するCF基に由来する塩素量を測定したところ1ppm以下であり、末端の残OH基量は0.5%であった。品質に優れたものであった。

##### 【0029】実施例2～5

パイプラインホモミキサーの攪拌回転数、および反応混合物のリサイクル量を変えることによる平均滞留時間を、第1表に示すように変化させた以外は実施例1と同様に各々実施した。得られたポリカーボネートは第1表に示すように実施例1と同様品質に優れたものであった。

##### 比較例1～3

パイプラインホモミキサーの攪拌回転数、および反応混合物のリサイクル量を変えることによる平均滞留時間を、第1表に示すように変化させた以外は実施例1と同様に各々実施した。なお、比較例2及び比較例3においては、リサイクルさせないでパイプラインホモミキサーからの反応混合物を直接滞留時間5分のポットに受けて同様に実施したものである。結果を第1表に示す。

##### 【0030】

##### 【表1】



第 1 表

	ミキサ 回転数 (rpm)	Pv <sup>*1</sup> (kW/m <sup>3</sup> )	液滴径 <sup>*2</sup> (μm)	滞留 <sup>*3</sup> 時間 (min)	リサイクル 流量 (リットル/h)
実施例 1	3000	2.11	3.8	1.8	5.0
実施例 2	1500	0.26	6.8	1.8	5.0
実施例 3	1000	0.08	8.6	1.8	5.0
実施例 4	3000	2.11	4.6	1.8	10.0
実施例 5	4000	5.00	2.3	1.8	10.0
比較例 1	1000	0.08	18.0	1.8	5.0
比較例 2	3000	2.11	3.5	6.0	—
比較例 3	4000	5.00	1.2	6.0	—

【0031】\*1 Pv (kW/m<sup>3</sup>) : 下記の式により計算した。

$$Pv = (\rho \cdot n^3 / gc) \times Np \times (d^5 / F)$$

$\rho$  : 液密度 (kg/m<sup>3</sup>)

$n$  : 回転数 (rps)

$Np$  : 動力数 (—) (2SL型は第1タービンが1.4, 第2タービンが0.8)

$d$  : タービン径 (m)

\* gc : 重力換算係数 (kgm/kg・sec<sup>2</sup>)

$F$  : 総流量 (m<sup>3</sup>/Hr)

\* 2 液滴径 (μm) : エマルジョンを実体顕微鏡で写真にとり測定した。

\* 3 滞留時間 (分) : 原料を混合してサンプリングするまでの反応器および配管容量と総流量から計算した。

【0032】

\* 【表2】

第 1 表 (続き)

	反応物			
	残塩素量 <sup>*4</sup> (wt-ppm)	末端 <sup>*5</sup> OH基量 (%)	分子量 <sup>*6</sup>	水相分離 時間 <sup>*7</sup> (min)
実施例 1	< 1	0.5	29300	< 5
実施例 2	< 1	1.2	29400	8
実施例 3	0.4	1.3	28700	5.5
実施例 4	< 1	0.7	29500	< 5
実施例 5	< 1	0.4	29600	< 5
比較例 1	1.5	1.3	28700	5.5
比較例 2	2	2.2	27200	分離せず <sup>**</sup>
比較例 3	3	1.5	26500	分離せず <sup>**</sup>

【0033】\* 4 残塩素量 (重量 ppm) : ポリマーをMCに溶解し、4-p-ニトロベンジル-ピリジンを加え、吸光度により測定した。

\* 5 末端OH基量 (%) : 核磁気共鳴装置を用いてプロトン吸収量より求めた。

\* 6 分子量 : ウペローデ型粘度管を用いて、20℃のMC溶液粘度を測定し極限粘度 $[\eta]$ を求め次式で計算した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times Mv^{0.83}$$

\* 7 水相分離時間 (分) : 反応混合物を5倍量のMCで希釈し、分離する水相の量が100% (計算値) とな

った時間を求めた。

\* 8 上記水相分離時間が60分以上かかる場合を示す。

【0034】実施例6

実施例1において、原料の添加量は同一として、図3に示すように反応器のバイブラインホモミキサー1を3台直列に接続した形で反応を実施した。それぞれの反応器出口には滞留時間が5分となるポット2を設け反応を進行させた。反応器および配管容量から滞留時間を計算すると1.8分であり、第1、第2及び第3の各ホモミキサーの出口の反応混合物の平均液滴径はそれぞれ5.3μ

m, 42  $\mu$ m, 28  $\mu$ mであった。また、得られたポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv)は、28800であり、残塩素量は1ppm以下、末端のOH基残量は1.2%であり、品質に優れたものであった。

#### 【0035】実施例7及び8

実施例6において、各ミキサーの回転数を第2表に示すように変更した以外は同様に実施した。得られたポリカーボネートは第2表に示すように実施例6と同様品質に優れたものであった。

\*

第2表

	ミキサー回転数 (rpm)			出口液滴径 ( $\mu$ m)			滞留時間 (min)		
	第1	第2	第3	第1	第2	第3	第1	第2	第3
実施例6	3000	3000	3000	53	42	28	5	5	5
実施例7	3000	2000	2000	50	40	35	5	5	5
実施例8	1500	1500	1500	68	40	52	5	5	5
比較例4	3000	3000	3000	46	15	5	—	—	—
比較例5	3000	—	—	53	50	60	5	5	5
比較例6	300	300	300	110	180	230	5	5	5

【0037】

※ ※【表4】

第2表 (続き)

	反応物			
	残塩素量 (wt-ppm)	末端 <sup>※</sup> OH基量 (%)	分子量 <sup>※</sup>	水相分離 時間 <sup>※</sup> (min)
実施例6	< 1	1.2	28800	12
実施例7	< 1	0.8	29200	8
実施例8	< 1	1.8	29400	< 5
比較例4	3	1.2	28200	分離せず <sup>※</sup>
比較例5	1.2	2.5	28500	分離せず <sup>※</sup>
比較例6	0.7	1.5	29300	48

#### 【0038】実施例9

実施例1において、反応器として図4に示すような150リットルのジャケット10を設けた槽に、タービン径99.6mmのホモミキサー(特殊機化工業(株)製)11を縦方向に挿入した攪拌槽9を使用した。このホモミキサーの上部には、液流返し板12があり、原料は槽下部より供給し上部からオーバーフローで抜き出すようにしている。攪拌機の回転数は3600rpmとし、平均滞留時間は、容積から計算して4.5分であった。平均液滴径は反応器出口で95 $\mu$ mであった。得られたポリマーの粘度平均分子量(Mv)は、27400であり、残塩素量は1ppm以下、末端のOH基残量は0.8%であった。また反応混合物の分離性を調べたところ、全水相が分離する時間は10分でありまったく問題ないもので

#### \* 比較例4~6

実施例6において、ポットをバイパスして運転した以外は同様に比較例4を、第2及び第3のミキサーを停止した以外は同様に比較例5を、また各ミキサーの回転数を第2表に示すように変更した以外は同様に比較例6を実施した。結果を第2表に示す。

【0036】

【表3】

あった。

#### 【0039】

【発明の効果】以上の如く、本発明の製造方法におけるように、反応に際して形成されるエマルジョンの液滴径を特定の値とし、かつ合一・分散を繰り返すことで反応を短時間で完結することができ、製造コストを低減するとともに高品質のポリカーボネートを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法の一実施態様を示す概略工程図である。

【図2】本発明の製造方法を実施するための攪拌方式の例を示す図である。

【図3】実施例6で用いた反応器を示す概略工程図であ

る。

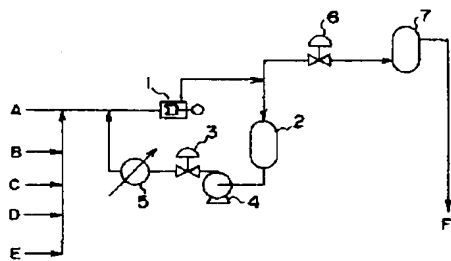
【図4】実施例9で用いた反応器を示す概略断面図である。

【符号の説明】

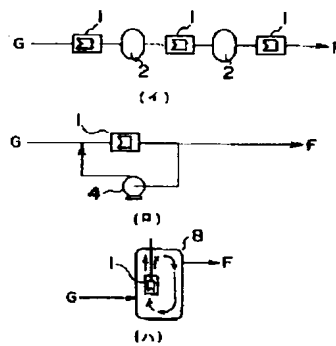
- 1 ラインミキサー
- 2 合一槽
- 3, 6 弁
- 4 ポンプ
- 5 冷却器
- 7 最終反応槽
- 8 反応器

- 9 攪拌槽
- 10 ジャケット
- 11 ホモミキサー
- 12 液流返し板
- A PCオリゴマー
- B 二価フェノール
- C 溶媒
- D アルカリ水溶液
- E 有機溶剤
- 10 F ポリカーボネート
- G 原料

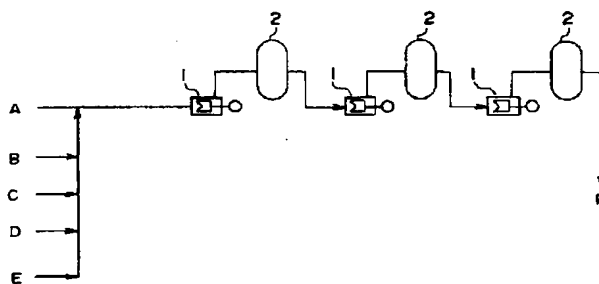
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

